

CLIPPEDIMAGE= JP401033141A

PAT-NO: JP401033141A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01033141 A

TITLE: POLYPROPYLENE ARTICLE AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: February 3, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ROLANDO, RICHARD J	N/A
KRUEGER, DENNIS L	N/A
MEYER, DANIEL E	N/A
INSLEY, THOMAS I	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MINNESOTA MINING & MFG CO <3M>	N/A

APPL-NO: JP63164109

APPL-DATE: June 30, 1988

INT-CL (IPC): C08J007/18;C08F255/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a polypropylene article with improved degradation resistance by carrying out the processes of a melt-extrusion of polypropylene, a rapid cooling immediately after the extrusion, a coating with a radiation-graftpolymerizable monomer, and a radiation exposure, in this order.

CONSTITUTION: The objective polypropylene article with improved degradation resistance is obtained through the processes progressively of (a) a melt-extrusion of polypropylene, (b) a rapid cooling of the polypropylene immediately after the extrusion in order to form a non-crystalline-mesomorphous polypropylene, (c) a coating of the non-crystalline-mesomorphous polypropylene with a monomer graftpolymerizable by an ionizing radiation and (d) an exposure of the coated non-crystalline-mesomorphous polypropylene to an ionizing radiation with a dose enough to degradate the crystalline polypropylene and also enough to cause a graftpolymerization of the monomer on the surface of the polypropylene. The preferable article for the above steps include films, fibers, blown- microfiber-web, etc.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-33141

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 J 7/18  
C 08 F 255/00

識別記号

CES  
MQC

庁内整理番号

8720-4F  
6681-4J

④ 公開 昭和64年(1989)2月3日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全10頁)

⑬ 発明の名称 ポリプロピレン物品およびその製造方法

⑭ 特 願 昭63-164109

⑮ 出 願 昭63(1988)6月30日

優先権主張 ⑯ 1987年7月1日 ⑰ 米国(US) ⑱ 069040

⑲ 発 明 者 リチャード ジェーム ス ロランド アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

⑲ 発 明 者 デニス ルイズ クル ガー アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

⑲ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニユファ クチュアリング カンパニー アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3 エム センター (番地なし)

⑲ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリプロピレン物品およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 結晶性ポリプロピレンを劣化させるために十分な線量のイオン化放射線によりその上にグラフト重合させられたオレフィン不飽和を含むモノマーを有する非結晶性メソモルフアスポリプロピレンから成るポリプロピレン物品であつて、前記非結晶性メソモルフアスポリプロピレンが少なくとも4か月間ほどの長い貯蔵期間の後にも有用な引張り特性を保持する前記のポリプロピレン物品。
- (2) ポリプロピレン物品がポリプロピレンフィルムである請求項1記載の物品。
- (3) ポリプロピレン物品が約4か月の貯蔵の後に少なくとも200%の破断時の伸びを保持する請求項2の物品。
- (4) ポリプロピレン物品がポリプロピレンのフロンマイクロファイバークエブである請求項1記載の物品。

(5) ポリプロピレン物品が少なくとも約20 N-m/cm<sup>2</sup>の弾性エネルギー係数を保持する請求項4記載の物品。

(6) モノマーが電子線放射線により非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの上にグラフト重合させられている請求項1記載の物品。

(7) モノマーがアクリル酸、メタクリル酸、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリルアミド、置換アクリルアミド、ビニルピリジン、アクリルエステル、またはメタクリルエステルである請求項1記載の物品。

(8) ポリプロピレンの溶融押出し、非結晶性メソモルフアスポリプロピレンを生成させるための、前記の押出されたポリプロピレンの押出直後の急冷、前記非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの、イオン化放射線グラフト重合性モノマーによるコーティング、

および結晶性ポリプロピレンを劣化させるため十分でありかつポリプロピレン表面上にモノマー

のグラフト重合を起させるため十分な線量のイオン化放射線による前記のコーティングを施した非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの照射、の諸工程から成ることを特徴とする請求項1記載のポリプロピレン物品の製造方法。

(9) 押出されたポリプロピレンがブローンマイクロファイバークエツの形であり、そして急冷が前記の押出されたポリプロピレンへの液体冷却用スプレーの適用により達成されるか、または急冷が前記ウエブを冷却されたコレクタードラム上に収束することにより達成される、請求項8記載の方法。

(10) 押出されたポリプロピレンがフィルムであり、そして急冷が冷却されたキャスティングロール上へ前記の押出されたポリプロピレンを流延することにより達成される請求項8記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

本発明は放射線を照射されたポリプロピレンの繊維、フィルム、および不織布のような物品に関

米国特許第4,110,185号(Williamsら)は、あらかじめその中にポリマーの自由容積を増加させかつ従つてポリマーの密度を低下させる易動剤を混入されたポリプロピレンの放射線照射された物品を開示している。前記の適当な易動剤は炭化水素油、ハロゲン化炭化水素油、フタル酸エステル油、植物油、シリコン油、およびポリマーグリースを含む。

米国特許第4,113,595号(Hagiharaら)は、ポリオレフィン、アセチレン結合を有する化合物、および芳香族炭化水素-置換有機アミンまたは芳香族第2級アミノ化合物の混合物の放射線架橋化ポリオレフィン成形製品を開示している。

米国特許第4,274,932号および第4,467,065号(Williamsら)は放射線照射に対して安定化されたポリプロピレンを開示している。そのポリプロピレンは狭い分子分布を有し、かつ前記の米国特許第4,110,185号に使用されたような易動剤をその中に混入していた。

米国特許第4,432,497号(Rokers)は、

するものであり、またそのような物品を製造するための方法に関する。

#### 背景の情報

ポリプロピレンはそのいろいろな特性、例えば無毒性と不活性、ならびにその低いコストおよびそれがいろいろな物品に押出し、鋳造および成形される容易さのために繊維、フィルムおよび成形品のような物品のための材料にしばしば選ばれる。またポリプロピレン基材の上にモノマーをイオン化放射線(例えば、電子線)を用いてグラフト重合させることにより、親水性、疎水性、接着剤への向上された付着性、その上に第2次反応が起り得る表面、およびイオン交換性能などを与えることがしばしば望ましい。しかし、イオン化放射線で処理したポリプロピレンは、照射の間またはその後劣化、例えば、脆化、変色、および感熱性の傾向を持つ。

いろいろな安定剤(例えば、酸化防止剤)のポリプロピレン材料への添加が変色と劣化を防ぐために従来提案された。

ベンズヒドロールまたはベンズヒドロール誘導体の安定剤を含有する放射線に安定なポリオレフィン組成物を開示している。

米国特許第4,460,485号(Rokers)はヒンダードフェノール安定剤およびベンズアルデヒドアセタール安定剤を含有する放射線に安定なポリオレフィン組成物を開示している。

欧州特許出願第0,068,555号(Lenzi)は放射線照射の可能なポリプロピレン物品を開示しているが、そのポリプロピレンはそれに添加された1~8重量部の低密度ポリエチレンを有する。

米国特許第3,987,001(Wedelら)はエーロゾルによりポリオレフィンに表面塗布するための紫外線防曇剤組成物を開示しているが、その組成物は2-ヒドロキシベンゾフェノンおよび安息香酸エステルの紫外線防曇剤、ポリメタクリレート結合剤、溶媒、および推進剤を含んでいる。

ポリプロピレンへいろいろな安定剤の添加は放射線による劣化を減少させるために役立つが、安定剤の使用はコストを増加させ、ある種の安定剤

は薬品と接触したとき毒物学的問題を起すことがあり、またある安定剤はポリプロピレンの物理的性質に不利な効果を与えることがある。また、ポリレンが加工中高温度にさらされる場合、例えば、ブローンマイクロファイバーウエブの押出しの間に起るような場合に、安定剤、特に酸化防止剤、はしばしば破壊され、すなわち、分解される。

本発明は、前記の特許、Williamらの第4,110,185号、第4,274,932号および第4,467,065号、Hagiwaraらの第4,113,595号、Rekersの第4,432,497号および第4,460,445号、Lenziの第0,068,555号、およびWedelの第3,987,001号において必要とされるような放射線安定剤の添加なしにこれらの問題を克服するものであり、そしてポリプロピレンの上にグラフト重合したモノマーを有する低コストのポリプロピレン物品を提供しかつまた長い貯蔵期間の後にさえも有用な引張り特性を保持する物品として放射線照射ポリプロピレン物品を製造する方法を提供する。

安定化添加剤を含有する必要がない)、非結晶性メソモルフアスポリプロピレンを生成させるため前記の押出し後直ちに押出されたポリプロピレンの急冷、非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの表面の少なくとも一部をイオン化放射線重合性モノマーによるコーティング、および結晶性ポリプロピレンを劣化させるため十分でありかつポリプロピレン表面上にモノマーのグラフト重合を起させるため十分な線量のイオン化放射線による前記の非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの照射、を含む放射線照射されたポリプロピレン物品を製造する方法を提供する。これらの照射された物品は、6か月の貯蔵の後も実質的に劣化しない。

非結晶性メソモルフアスポリプロピレンは既に知られている(Natta, G., et al. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene (アイソタクチックポリプロピレンの構造と特性), Del Nuovo Cimento, Supplemento A 1, Volume XV, Serie X, N. 1, 1960, pp. 40 -

## 発明の要約

本発明は非結晶性メソモルフアス(mesomorphous)ポリプロピレンのポリプロピレン物品を提供する。このポリプロピレンは放射線安定化添加剤を含有する必要なく、またそのポリプロピレンは結晶性ポリプロピレンを劣化させるために十分な線量のイオン化放射線によりその上にグラフト重合させられたオレフィン不飽和を含むモノマーを有する。その放射線照射された物品(例えば、フィルム)は少なくとも4ヶ月間ほどの長い貯蔵期間の後も有用な引張り特性を保持する。例えば、本発明のフィルムは一般に照射の後に少なくとも200%、好ましくは少なくとも300%の破断時伸びを保持し、またブローンマイクロファイバーウエブはそれが照射前に示した破断時伸びを保持する。ブローンマイクロファイバーウエブは一般に少なくとも約20 N-cm/cm<sup>2</sup>の、好ましくは30 N-cm/cm<sup>2</sup>以上の、弾性エネルギー係数を保持する。

本発明はさらに、次の工程、すなわち、ポリプロピレンの押出し(そのポリプロピレンは放射線

51)。本発明は、知られている限り、初めて非結晶性メソモルフアスポリプロピレンにある線量のイオン化放射線を適用してそれにグラフト重合されたモノマーまたはその上の現場で硬化されたコーティングを有する劣化しないポリプロピレン製品を得るものである。実際に、ポリプロピレン中の結晶領域は酸化の範囲を制限しかつ最大の酸化速度を減少させる濃染不透過領域を与えること、および容易に到達できる無定形領域は優先的に攻撃されたことが考えられた(Pimer, S.H., ed., Weathering and Degradation of Plastics (プラスチックの耐候性と劣化), Gordon and Breach, Science Publishers Inc., New York, 1966, pp. 104 - 107)。

非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの放射線安定性は形態の制御に関係すると思われる。非結晶性メソモルフアスポリプロピレンは非球晶構造としてP.H. Geilにより記述されたことがある(Polymer Single Crystals, Interscience, N.Y., 1963, p. 270)。結晶性ポリプロ

ビレンは「逆鎖の折畳み」( " Chain folds " )、すなわち、結晶性／無定形折畳みをその構造内に有することがあり、その構造は比較的高いエネルギーのためにラジカル攻撃のための隠匿を提供する。反対に、非結晶性メソモルフアス構造は逆鎖折畳み欠陥を有しない房状ミセル ( Fringed Micelle ) モデルにおけるような排列を有すると信じられている。この逆鎖折畳み欠陥の無いことはラジカル攻撃の部位の数を最小となし、それによつて放射線劣化に対する抵抗性を与えると考えられる。

#### 発明の詳細な説明

本発明の製品において使用されるポリプロピレンはポリマー溶融体から、押出しの後のどこでも速やかに冷却させて非結晶性メソモルフアスポリプロピレンを得ることのできるあらゆる形に押し出し成形することができる。押出される材料の形および／または厚さは使用される急冷系の効率に係るであろう。一般に、フィルム、繊維、およびブローンマイクロファイバークエブが好まれる

ポリプロピレンのX線回折図形であり、また第2および6図は結晶性ポリプロピレンのX線回折図形である。用語「非結晶性メソモルフアス」または「メソモルフアス」は本発明において役立つポリプロピレンを記述するために使用されるが、その材料は勾配管を使用する密度測定により決定されるような若干の結晶性相ポリプロピレンを含んでいる。一般に、非結晶性メソモルフアスポリプロピレンの百分率結晶化度は約45%以下である。

いろいろな既知の急冷方法を非結晶性メソモルフアス構造を得るために使用することができ、それらの方法は押出された材料を冷たい液 ( 例えば、氷水浴 ) の中に投入すること、押出された材料に水のような液を吹付けること、および／または押出された材料を冷却されたロールまたはドラムの上に走らせることを含む。

押出されるポリプロピレンフィルムは急冷ロールとの接触によるかまたは急冷浴、例えば、R.L. Miller により開示されたような氷水浴 ( " On the Existence of Near - range Order in

押出し成形物である。押出されたポリプロピレンは約140°F ( 60°C ) 以上の温度で照射の前に、例えば、アニール、配向、または延伸のようないかなる処理を受けてはならない。そのような処理は非結晶性メソモルフアスポリプロピレンを支配的に結晶性の構造に変えることができるからである。照射の後に、そのような処理により与えられる特性が望まれる場合には、前記のポリプロピレンをアニール、延伸または配向することができる。

このポリプロピレンは従来慣用の添加剤、例えば、帯電防止物質、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、核剤、界面活性剤などを含有してもよい。添加剤の量は通常ポリマー成分の10重量%以下、好ましくは2重量%以下である。

非結晶性メソモルフアス相ポリプロピレンを得るために、押出された材料は押出しの後に、その材料が結晶状態に到達しない前に、直ちに急冷されなければならない。非結晶性メソモルフアス相ポリプロピレンの存在はX線回折により確認することができる。第1および5図はメソモルフアス

Isotactic Polypropylenes " ( アイソタクチックポリプロピレンの近接隠匿排列の存在 )、

Polymer, 1, 135 ( 1960 ) )、の中への投入により急冷されることが好ましい。急冷ロールが使用される場合に、ロール温度を約75°F ( 24°C ) 以下の温度に維持することが好ましく、そしてフィルムは一般に固化するまでロールと接触している。急冷ロールは押出機ダイに比較的接近した位置に置くべきであり、そしてその距離はロール温度、押出し速度、フィルムの厚さ、およびロール速度に係る。一般に、ダイからロールまでの距離は約0.1インチ ( 0.25cm ) ~ 2インチ ( 5cm ) である。急冷浴が使用される場合に、浴温度は約40°F ( 4°C ) 以下の温度に維持されることが好ましい。浴はダイに比較的接近した位置にあるべきであり、一般にダイから浴まで約0.1 ( 0.25cm ) ~ 5インチ ( 13cm ) である。

ポリプロピレンのメルトブローンマイクロファイバーは形成したポリマーをダイを通して高速度の熱い空気流の中へ押出すことにより製造され、

かくして約10ミクロン以下の平均単糸直径を有する繊維が生成する。繊維は通常ドラムにウェブの形で収集される。マイクロファイバーウェブの製造は海軍研究所(Naval Research Institute)の報告第4364号、1954年5月25日発行、Went, Van Aらの"Manufacture of Superfine Organic Fibers"(超微細有機繊維の製造)と題する論文の中に、またWent, Van A.,

"Superfine Thermoplastic Fibers", 超微細熱可塑性繊維 Industrial Engineering Chemistry, Vol. 48, No. 8, August, 1956, pp. 1342-1346に記載されている。

非結晶性メソモルフアスポリプロピレンウェブを得るために、ブローンマイクロファイバーウェブは、水のような液を吹付けるか、またはその上にマイクロファイバーが収集されるコレクタードラムを冷却することにより急冷されることが好ましい。最適の急冷は、ファイバーウェブにダイの近くで液を吹付け、それからそのウェブを冷却し

J. of Applied Polymer Science, 27, 2189-2196(1982)および米国特許第3,634,218号(Gotohda)に記載されているモノマーをその上にグラフト重合させることができる。例えば、アクリレート接着剤と共に使用のN,N-ジメチルアクリルアミド、グリシジルアクリレートおよびジイソプロピルアクリルアミド、エポキシ接着剤と共に使用のグリシジルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、およびヒドロキシエチルアクリレート、またシアノアクリレート接着剤と共に使用のN,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドンおよび2-ビニルピリジンなどのような接着促進プライマーは非結晶性メソモルフアス相ポリプロピレンの表面上にグラフト重合されることができる。ポリプロピレン基材の表面に親水性を与えるモノマー(例えば、アクリル酸、N-ビニル-2-ピロリドン、およびスルホエチルメタクリレート)はポリプロピレン基材の上にグラフト重合されることができる。

たドラム上に収集することにより達成することができる。水の吹付けは約50°F(10°C)以下の温度でかつダイから約1インチ(2.5cm)以内で行われることが好ましく、またコレクタードラムはダイから約2インチ(5cm)~4インチ(10cm)にあることが好ましいが、押出し速度に応じて8インチ(20cm)~10インチ(25cm)ほどにあることもできる。

非結晶性メソモルフアス相ポリプロピレンは、一般にポリオレフィン基材の表面特性を改変するために使用されるモノマー、例えば、Hsue et al., Preirradiation Grafting of Acrylic and Methacrylic Acid onto Polyethylene Films: Preparation and Properties. (アクリル酸およびメタクリル酸のポリエチレンフィルムへの前照射グラフト化、製造と特性) J. of Applied Polymer Science, 30, 1023-33(1985)およびShkolnik et al., Radiation-Induced Grafting of Sulfonates On Polyethylene. (ポリエチレン上にスルホネートの放射線グラフト化)

次の非限定的実施例は本発明の説明のために提供される。これらの実施例において、次の各試験がポリプロピレンフィルムおよびマイクロファイバーウェブを特徴づけるために用いられた。

#### 引張り特性(フィルム)

1/2インチ(1.25cm)幅のフィルム試料が降伏応力と破断時伸びについてインストロン(Instron<sup>TM</sup>)モデルno. 1122を用いてゲージ長さ2インチ(5cm)およびクロスヘッド速度2インチ/分(5cm/分)で試験された。

#### 引張り特性(マイクロファイバーウェブ)

1インチ幅の試料が降伏点まで延伸するために要求されるエネルギーについてインストロン(Instron<sup>TM</sup>)モデルno. 1122を用いてゲージ長さ0.08インチ(2mm)、クロスヘッド速度2インチ/分(5cm/分)、チャート速度50インチ/分(125cm/分)、およびフルスケール2秒で試験された。弾性エネルギー係数はHigdon, A., Mechanics of Materials (材料の力学), John Wiley & Sons, Inc., N.Y.,

1976, pp. 104-106に記載されているようにして計算されている。

#### 180°剥離付着力

幅2.5cm、長さ20.3cmの感圧接着テープ (Scotch<sup>TM</sup> ブランドテープ no. 8411) の一片を幅10.1cm、長さ15.2cmの試験基材シートに、テープ自由端が試験基材の端より外にはみ出るようにして接着する。その試料に1.35kgの硬質ゴムローラーで2回ロールがけして、接着剤と試験基材との間の接触を確実ならしめる。試料を室温(22℃)で24時間熟成させる。テープの自由端を試験基材から、スリップ/ピールテスター (Slip/Peel Tester) (Instrumentor, Inc. 製) を使用して6インチ/分(15cm/分)の速度で取り去る。

#### 実施例1および比較例C1

ポリプロピレンフィルムをCosden 8670ポリプロピレンポリマー(メルトフローインデックス4、平均分子量(OPCによる)204,000)から1-1/4インチ(3.2cm) Brabender<sup>TM</sup> 押

出機(12インチ(30.5cm)幅フィルムダイ付き)を使用して約1.5ミル(0.04mm)の厚さで次の条件の下に調製した。

溶融温度 (°C)	206
スクリーン速度 (rpm)	47
ポリマー流量 (kg/時)	4.7
ダイ温度 (°C)	204

そのフィルムをダイから1インチ(2.5cm)の間隔を設けたクロムめつきした3インチ(7.6cm)直径のキャスティングロール上に押出した。フィルムはロールと約2.5秒接触していた。ロールは、非結晶性メソモルフアスフィルム(実施例1)および結晶性フィルム(比較例C1)を与えるためにそれぞれ44°F(6.7℃)および150°F(65.5℃)に維持された。

各フィルムを、99.9重量%のアクリル酸と0.1重量%の湿潤剤(PC-430、3M Company 発売)を含む溶液でコーティングした。そのフィルムに電子線をを用いて不活性(酸素)雰囲気中5メガラドの線量で照射してポリプロピレ

ンフィルム上にアクリル酸のグラフト重合を起させた。アクリル酸コーティングの無い対照用フィルムもまた5メガラドの電子線照射を受けさせた。未照射の、グラフト重合させた、および対照用の各フィルムを70°F(21℃)に4か月貯蔵の後以降伏応力および破断時伸びにつき試験した。その結果を第1表に示す。

第1表	実施例1		比較例C1	
	降伏応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断時 伸び(%)	降伏応力 (%)	破断時 伸び(%)
照射	160	730	229	880
照射/アクリル酸グラフト	134	660	250	280
照射/グラフトなし	151	640	223	520

第1表のデータは、実施例1の非結晶性メソモルフアスフィルムはグラフト重合と貯蔵の後に破断時伸びの損失が極めて少ない(9.6%)のに、一方比較例1の結晶性フィルムはグラフト重合と貯蔵の後に著しい破断時伸びの損失(68%)を現わすを示している。

実施例1のフィルムの上でアクリル酸のグラフト重合を行う前と後のフィルム試料を、そのフィルム上に水性インキを塗布することにより親水性につき試験した。第3図は、アクリル酸のグラフト重合の前にフィルムの親水性が無いことを、フィルムの表面に形成されたインキの玉に実証されるように示している。第4図はアクリル酸のグラフト重合の後におけるフィルムの親水性を、フィルム表面上のインキの鮮明な線により明示している。

#### 実施例2-4および比較例C2-C6

実施例1および比較例C1同様にしてポリプロピレンフィルムを押出しかつ急冷して非結晶性メソモルフアスポリプロピレンフィルム(実施例2

-4および比較例C2)および結晶性ポリプロピレンフィルム(比較例C3-C6)を得た。これらの実施例2-4および比較例C4-C6のフィルムを、99.9重量%のN,N-ジメチルアクリルアミドと0.1重量%のFC-430湿潤剤を含む溶液でコーティングした。N,N-ジメチルアクリルアミドは電子線放射線を用いて0.5、2、および5メガラドの線量でフィルムにグラフトされた。比較例C2とC3は処理されなかつた。これらのフィルムを調製時(初期)と70°F(21°C)に2年間貯蔵後にそれぞれ180°剥離付着力について試験した。その結果を第Ⅲ表に示す。未処理のフィルムと5メガラドの線量で処理されたフィルムの引張り特性を調製時(初期)と70°F(21°C)に4か月および2年の貯蔵後においてそれぞれ試験した。その結果を第Ⅳ表に示す。

例	線量 (メガラド)	剥離付着力(g/cm)	
		初期	2年
C2	0	102	143
2	0.5	169	204
3	2	377	392
4	5	384	375
C3	0	127	163
C4	0.5	150	225
C5	2	257	380
C6	5	392	484

例	線量 (メガラド)	時	降伏応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断時伸び (%)
C2	0	初期	164	700
C2	0	4月	154	655
C2	0	2年	172	620
4	5	初期	164	700
4	5	4月	161	630
4	5	2年	181	610
C3	0	初期	241	800
C3	0	4月	252	750
C3	0	2年	266	620
C6	5	初期	241	800
C6	5	4月	246	255
C6	5	2年	*	*

\* 施くて試験不能



第Ⅲ表の剥離付着力の値から判るように、強化された剥離付着力がポリプロピレンフィルム上へのN、N-ジメチルアクリルアミドのグラフト化により得られ、そして線量の高いほど高い剥離付着力を結果として生ずる。第Ⅳ表のデータは、結晶性被照射フィルム（比較例C6）は4か月貯蔵の後に破断時伸びの著しい損失があり、そして2年貯蔵の後では脆くて試験できないことを示し、また一方照射されたメソモルフアスポリプロピレン（実施例4）は2年貯蔵期間後でさえも応力下に伸びる性能を実質的に保持することを示している。

#### 実施例5および比較例C7

実施例1および比較例C1と同様にしてポリプロピレンフィルムを押出しかつ急冷して非結晶性メソモルフアスポリプロピレンフィルム（実施例7）および結晶性ポリプロピレンフィルム（比較例C7）を得た。各フィルムを、90重量部のN-ビニル-2-ピロリドン、9.9重量部のトリメチロールプロパントリアクリレート、および0.1重

量部のPC-430阻潤剤を含む溶液でコーティングした。N-ビニル-2-ピロリドンとトリメチロールプロパントリアクリレートは5メガラドの電子線放射線を用いてそれらのフィルムにグラフトされた。グラフト化はヨウ素吸収により確認された。1年の期間後、比較例C7のフィルムは脆化して伸びを減少させたが、一方実施例5のフィルムはその引張り特性を実質的に保持した。

#### 実施例6および比較例C8

使用されたポリプロピレンがExxonポリプロピレン3014（メルトフローインデックス-12、平均分子量（GPCによる）-161,000）であつた以外は実施例1および比較例C1と同様にしてポリプロピレンフィルムを押出しかつ急冷して非結晶性メソモルフアスポリプロピレンフィルム（実施例6）および結晶性ポリプロピレンフィルム（比較例C8）を得た。各フィルムを、90重量部のN-ビニル-2-ピロリドン、9.9重量部のトリメチロールプロパントリアクリレート、および0.1重量部のPC-430阻潤剤を含む溶

液で処理した。N-ビニル-2-ピロリドンとトリメチロールプロパントリアクリレートは5メガラドの電子線放射線を用いてそれらのフィルムにグラフトされた。グラフト化はヨウ素吸収により確認された。1年の期間後、比較例C8のフィルムは脆化して伸びを減少させたが、一方実施例6のフィルムはその引張り特性を実質的に保持した。

#### 実施例7-9および比較例C9-C12

50g/m<sup>2</sup>の重量を有するメルトブローンポリプロピレンマイクロファイバ-ウェブをWent, Van A., "Superfine Thermoplastic Fibers"（超微細熱可塑性繊維）、前出、に記載されたようにして、Escorene P P 3 0 8 5 ポリプロピレンポリマー（Exxon Chemical America 発売）を使用して押出した。ウェブ中の単糸直径は約5ミクロンであつた。押出機の条件は次の通りであつた。

ポリマー流量（kg/時/ダイ インチ）	0.45
ポリマー溶融温度（℃）	388
空気温度（℃）	382

空気圧力（kPa）

55

実施例7-9のウェブを、ダイの上6インチ（15cm）に位置しかつ繊維がダイから出るとき繊維に向けられた噴霧器により40下（4℃）の温度と5ガロン/時（19ℓ/時）の速度の水で急冷した。

実施例7の急冷したウェブを広角X線回折により第5図のように解析して、構造において非結晶性メソモルフアスであることを認めた。

比較例C9-C12のウェブは急冷されなかつたので、結晶性ポリプロピレンウェブを生成した。比較例C9の急冷されなかつたウェブを広角X線回折により第6図に示されるように解析して、そのウェブ中の繊維の結晶性構造を確認した。

実施例7-9と比較例C10-C12のウェブは15重量部のアクリル酸、5重量部のジクロロエタンおよび80重量部のエチルアルコールを含む溶液により、ウェブ上に約10重量部の溶液を得るように処理された。そのアクリル酸は第V表に記載の線量の電子線放射線によりポリプロピレ

ンへグラフトされた。2週間後、4週間後、および4か月後にそれらのウエブを降伏点まで延伸するためのエネルギーについて評価した。その結果を第V表に示す。

第V表

		エネルギー ( $N \cdot m/cm^3$ )		
例	(メガラド)	2 週	4 週	4 月
7	1	0.94	0.77	0.48
8	2	0.85	0.64	0.42
9	5	0.50	0.39	0.22
0 9	0	0.43	0.37	0.34
0 10	1	0.37	0.51	0.28
0 11	2	0.21	0.28	0.11
0 12	5	0.10	0.10	0.04

第V表のデータから判るように、比較例011と012のマイクロファイバーウエブを延伸するために要するエネルギーは4か月貯蔵の後に実質的に減少していた。比較例011と012のウエブは、それぞれ  $0.11 N \cdot m/cm^3$  と  $0.04$

第5図は実施例7の非結晶性メソモルファスポリプロピレンのプローンマイクロファイバーウエブのX線回折図形である。

第6図は比較例09の結晶性ポリプロピレンのプローンマイクロファイバーウエブのX線回折図形である。

代理人 浅 村 皓

$N \cdot m/cm^3$  の、それらの降伏点までウエブを延伸するために要するエネルギーにより実証されるように有用な引張り特性を保持していなかった。実施例7-9のマイクロファイバーウエブは、それぞれ  $0.48 N \cdot m/cm^3$ 、 $0.42 N \cdot m/cm^3$ 、および  $0.22 N \cdot m/cm^3$  のそれらの降伏点までウエブを延伸するために要するエネルギーにより実証されるように4か月の貯蔵後にも十分に役立つ強さを保持していた。

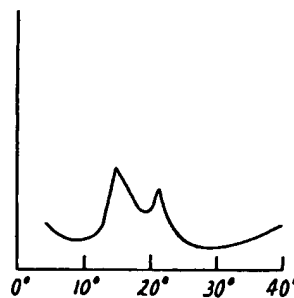
#### 4. 簡単な図面の説明

第1図は実施例1の非結晶性メソモルファスポリプロピレンフィルムのX線回折図形である。

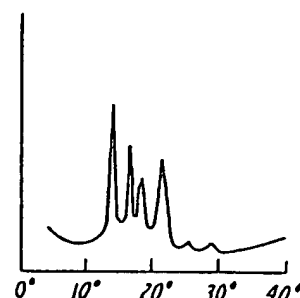
第2図は比較例02の結晶性ポリプロピレンフィルムのX線回折図形である。

第3図は実施例1のフィルムの表面に、グラフト重合の前に塗布された水溶性インキの概略図である。

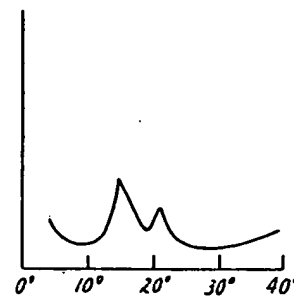
第4図は実施例1のフィルムの表面に、グラフト重合の後に塗布された水溶性インキの概略図である。



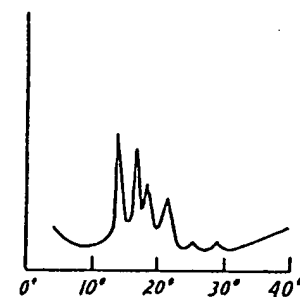
第1図



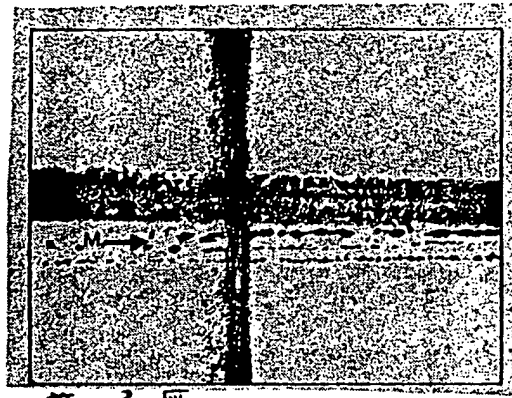
第2図



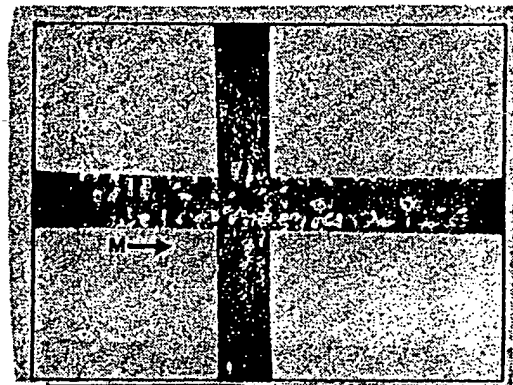
第5図



第6図



第 3 図



第 4 図

第1頁の続き

⑦発 明 者	グニエル エドワード メイヤー	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン ター (番地なし)
⑧発 明 者	トーマス アービング インスリイ	アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム セン ター (番地なし)